

特開2000-338674
(P2000-338674A)

(43) 公開日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(51) IntCl ¹	識別記号	F I	チーフ・ド (参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 8/12		C 0 8 F 8/12	4 J 0 0 2
C 0 8 L 33/06		C 0 8 L 33/06	4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 38 頁)

(21) 出願番号	特願平11-146775	(71) 出願人	000005201 富士写真フイルム株式会社
(22) 出願日	平成11年5月26日 (1999.5.26)	(72) 発明者	神奈川県南足柄市中区210番地 佐藤 健一郎 静岡県静岡市吉田町川尻4000番地 富士亨 真フイルム株式会社内 (72) 発明者 児玉 邦彦 静岡県静岡市吉田町川尻4000番地 富士亨 真フイルム株式会社内 (74) 代理人 100073874 弁護士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】 遠紫外光、とくにArFエキシマレーザ光を使用する上記ミクロソフトグラフィケーション本来の性能向上技術の問題を解決されたポジ型フォトレジスト組成物を提供することであり、具体的には、固立ラインパターンのデフォーカスラチチュードが広い、優れた遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物を提供すること。

【解決手段】 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、ならびに (α) 脂環式炭化水素構造を含む基で保護された特定のアルカリ可溶性基を有する繰返し単位及び特定の繰返し単位を含有し、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂を含有する遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物が提供される。

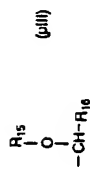
【特許請求の範囲】

【請求項1】 (イ) 活性光線又は放射線の照射により酸を発生する化合物、ならびに (ロ) 下記一般式 (p I) ~ (p V I) で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうち少なくとも1つで保護されたアルカリ可溶性基を有する繰返し単位及び下記一般式 (ii) で表される繰返し単位を含有し、酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂、を含有することを特徴とする遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

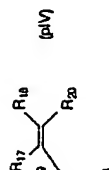
【化1】

(pI)^d

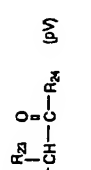
(pII)



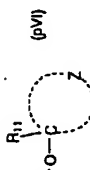
(pIII)



(pIV)



(pV)

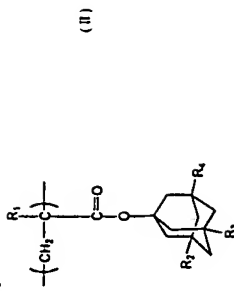


(pVI)

一般式 (p I) ~ (p V I) 中: R₁₁は、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基又はsec-ブチル基を表し、Zは、炭素原子とともに脂環式炭化水素基を形成するのに必要な原子団を表す。R₁₂~R₁₆は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₂~R₁₆のうち少なくとも1つ、もしくはR₁₈、R₁₉のいずれかは脂環式炭化水素基を表す。R₁₇~R₂₁は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₁₇~R₂₁のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。また、R₁₈、R₁₉のいずれかは炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル

ル基又は脂環式炭化水素基を表す。R₂₂~R₂₆は、各々独立に、炭素数1~4個の、直鎖もしくは分岐のアルキル基又は脂環式炭化水素基を表し、但し、R₂₂~R₂₆のうち少なくとも1つは脂環式炭化水素基を表す。

【化2】



(ii)

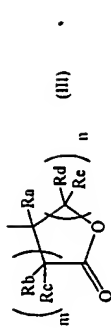
10

一般式 (i I) 中: R₁は、水素原子、ハロゲン原子又は1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。R₂~R₄は、各々独立に、水素原子又は水素基を表す。ただし、R₂~R₄のうち少なくとも1つは、水素基を表す。

20

【請求項2】 前記 (ロ) の樹脂が、更に下記一般式 (i I) で示される基を有する繰返し単位を含有することとを特徴とする請求項1に記載の遠紫外線露光用ポジ型フォトレジスト組成物。

【化3】



(iii)

30

一般式 (i I) 中: R_a~R_eは各々独立に、水素原子、炭素数1~4個のアルキル基を表す。m、nは、各々独立に0から3の整数を表し、m+nは、2以上6以下である。

【発明の詳細な説明】

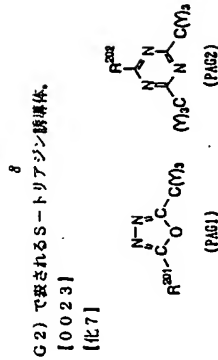
(0001)

【発明の属する技術分野】 本発明は、超LSIや高容量マイクロチップの製造等の超マイクロソングラフィロセスやその他のフォトグラフィケーションプロセスに使用するポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。更に詳しくは、エキシマレーザ光を含む遠紫外線領域、特に250nmの波長の光を使用して高精細化したパターンを形成するポジ型フォトレジスト組成物に関するものである。

(0002)

【従来の技術】 近年、集積回路はその集積度を益々高め、超LSI等の半導体基体の製造に於いては、ハーフミクロン以下の線幅から成る超微細パターンの加工が必要とされるようになってきた。その必要性を満たす

50

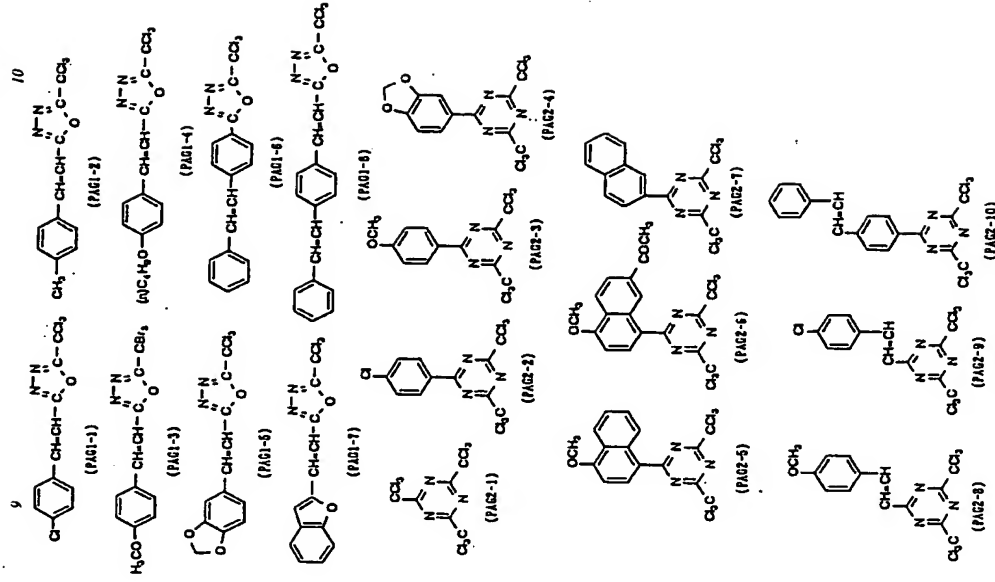


有機ハロゲン化合物、有機金属/有機ハロゲン化合物、オニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤、イミノスルホオネート等に変換される光分解してスルホン酸を発生する化合物、ジスルホン化合物、ジアゾケトスルホン、ジアゾジスルホン化合物等を挙げることができる。また、これらの光により酸を発生する基、あるいは化合物をポリマーの主鎖または側鎖に導入した化合物を用いることができる。

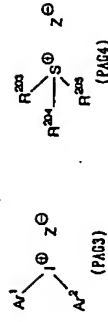
【0021】さらにY.N.R.Pillai, Synthesis, (1), 1 (1980), A. Abad et al, Tetrahedron Lett., (47) 4555 (1971), D. H. R. Barton et al, J. Chem. Soc., (C), 329 (1970), 米国特許第3,779,778号、欧州特許第726,712号等に記載の光により酸を発生する化合物も使用することができる。

【0022】上記電子線の照射により分解して酸を発生する化合物の中で、特に有効に用いられるものについて以下に説明する。

(1) トリハロメチル基が置換した下記一般式 (PAG1) で表されるオキサゾール誘導体または一般式 (PAG2) で表されるオキサゾール誘導体



【0026】(2) 下記一般式 (PAG3) で表され 40 * 【0027】
 るヨードニウム塩、または一般式 (PAG4) で表され
 るスルホニウム塩。



【0028】ここで式Ar¹、Ar²は各々独立に置換も
 ししくは未置換のアリール基を示す。R²⁰⁰、R²⁰¹、R²⁰²は各々独立に、置換もしくは未置換のアリール基、
 50 AsF₆⁻、PF₆⁻、SbF₆⁻、ClO₄⁻、

(7)

11

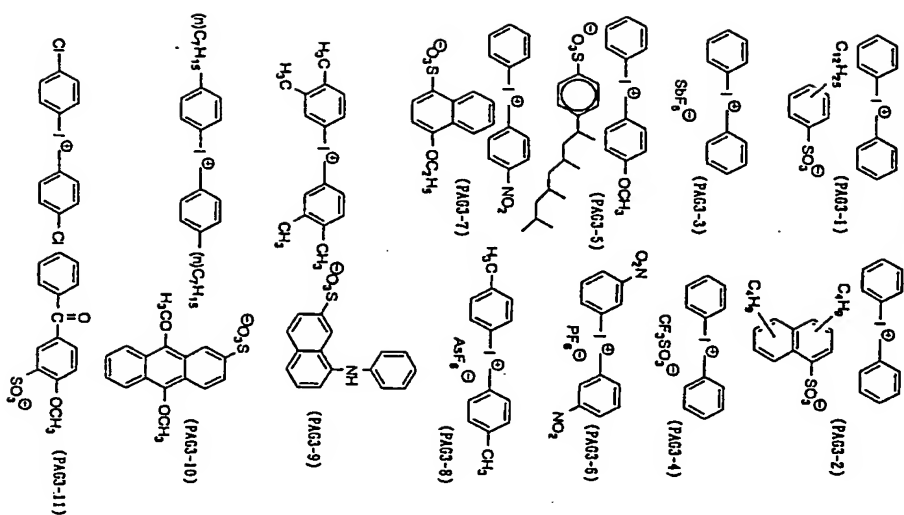
特開2000-338674

12

CF₃SO₃⁻等のパーフルオロアルカンサルホン酸アニオン、ペンタフルオロベンゼンサルホン酸アニオン、ナフタレン-1-サルホン酸アニオン等の縮合多核芳香族サルホン酸アニオン、アトトラキノンサルホン酸アニオン、サルホン酸基有炭素等を挙げることができるがこれらに限定されるものではない、

[0030] またR¹⁰¹、R¹⁰²、R¹⁰³のうちの2つは*

*よびA¹、A²はそれぞれの単結合または置換基を介して結合してもよい、
[0031] 具体例としては以下に示す化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない、
[0032] [化10]



[0033]

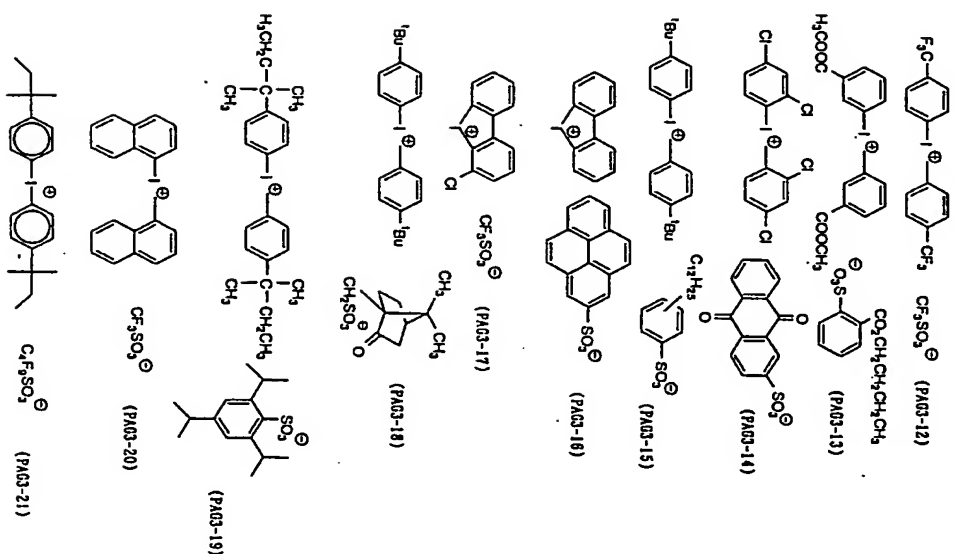
[化11]

(8)

13

特開2000-338674

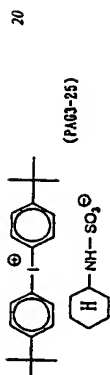
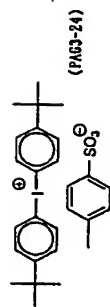
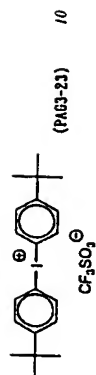
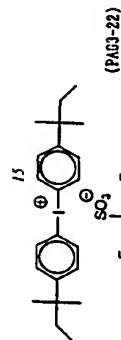
14



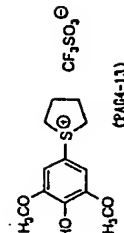
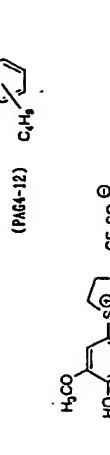
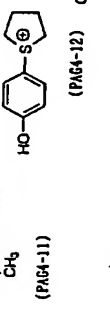
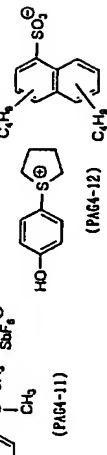
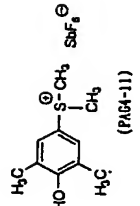
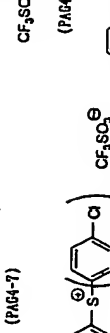
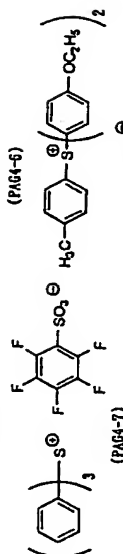
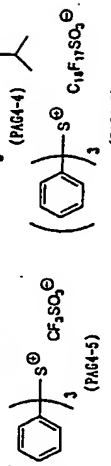
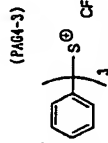
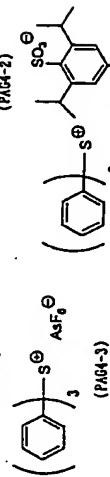
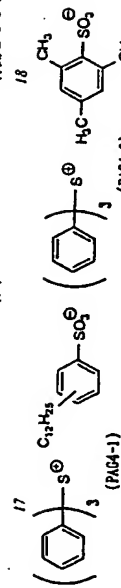
[0034]
[化12]

(9) 特開2000-338674
16

[0035]
[化13]



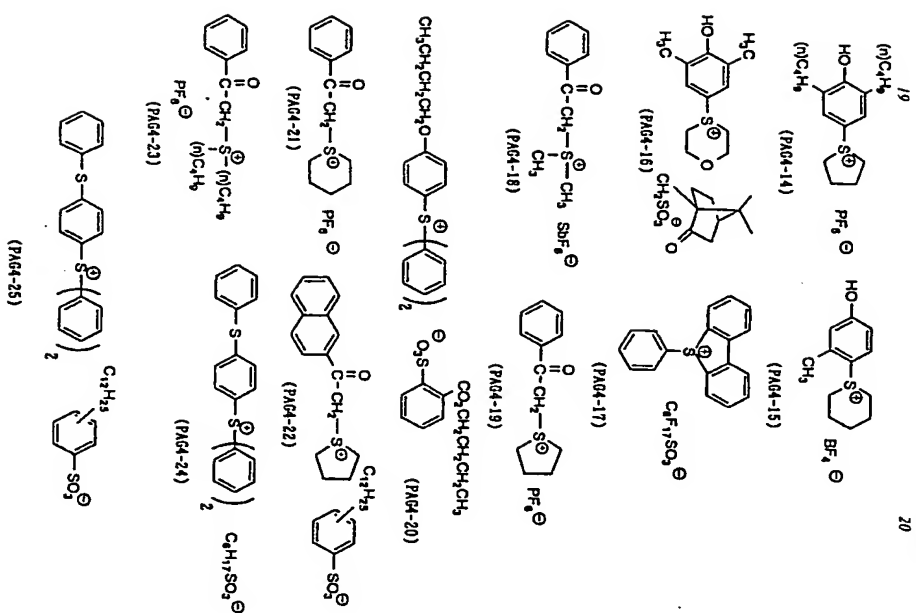
(10) 特開2000-338674
18



[0036]

[化14]

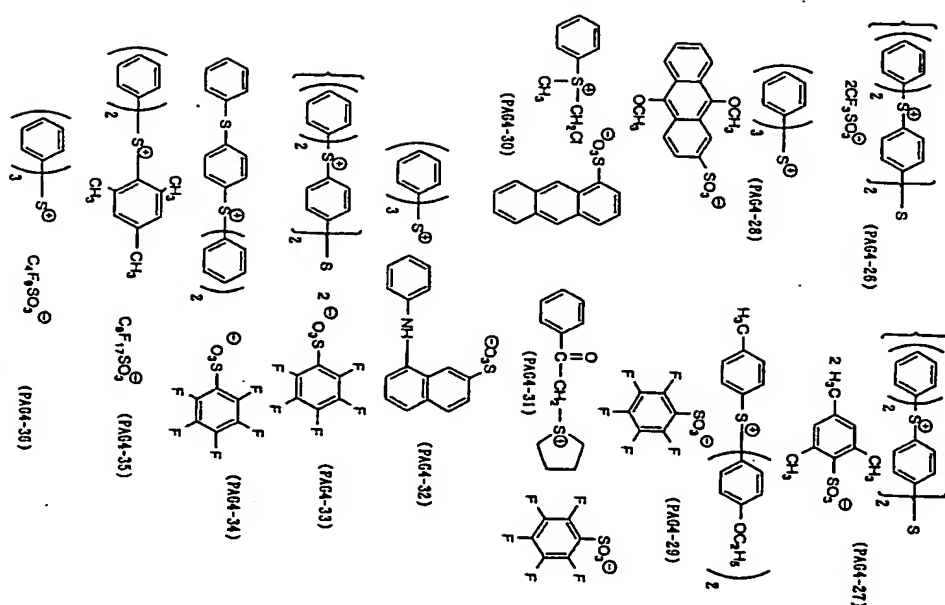
(11)



[0037]

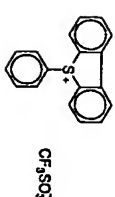
[化15]

(12)



[0038]
[化16]

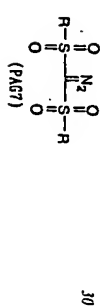
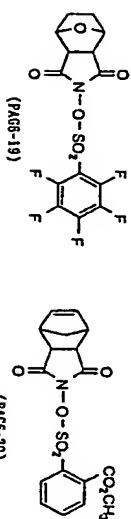
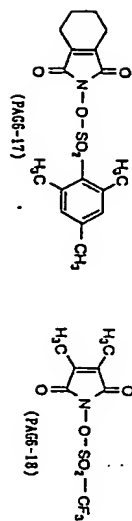
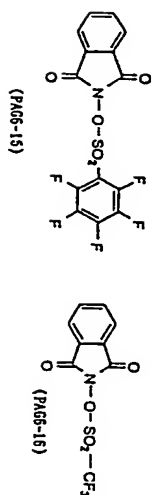
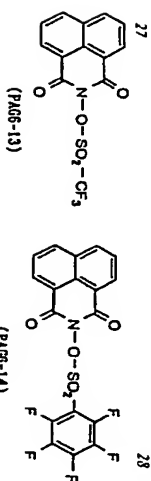
PAG-37



40

me. Chem. Soc., 51, 3587 (1929), J. V. Crivello et al., J. Polym. Chem. Ed., 18, 2877 (1980), 米国特許第2,807,648号および同4,247,473号、特開昭53-101,331号等に記載の方法により合成することができる。
[0040] (3) 下記一般式 (PAG 6) で表されるスルホニウム塩または一般式 (PAG 6) で表されるイミノスルホニウム誘導体。

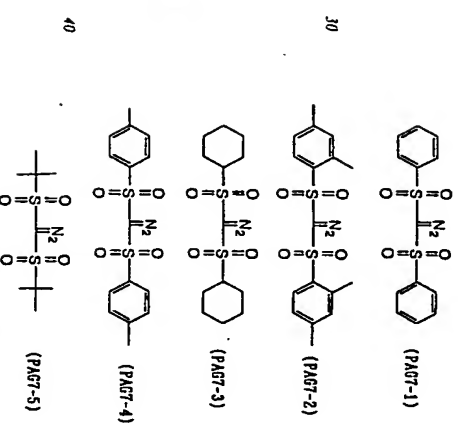
[0041]
[化17]



【0046】(4) 下記一般式 (PA67) で表されるジアゾスルホニル誘導体。

【0047】

【化21】



【0050】これらの光増感剤の低加量は、組成物の固形分を基準として、通常0.001~40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01~20重量%、更に好ましくは0.1~5重量%の範囲で用いられる。光増感剤の低加量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、また低加量が40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎ、プロパイルの硬化や、

プロセス (特にベーク) へのレジストが低くなり好ましくなく。

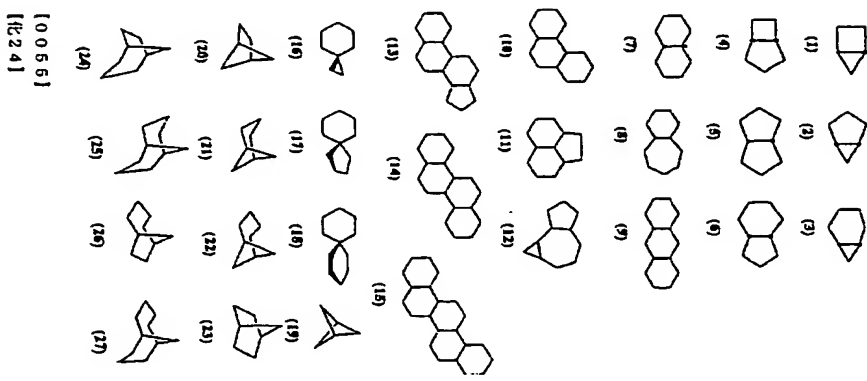
【0051】(ロ) 酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂と本発明の組成物に用いられる上記 (ロ) 酸の作用により分解しアルカリに対する溶解性が増加する樹脂 (以下、単に「(ロ) アルカリ可溶性樹脂」という) は、上記一般式 (P1) ~ (Pv1) で表される脂環式炭化水素構造を含む基のうち少なくとも一つで保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位及び上記一般式 (11) で表される繰り返し単位を含む。

【0052】一般式 (P1) ~ (Pv1) において、R11 ~ R12におけるアルキル基としては、置換もしくは非置換のいずれであってもよい、1~4個の炭素原子を有する直鎖もしくは分岐のアルキル基を表す。そのアルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基等が挙げられる。また、上記アルキル基の更なる置換基としては、炭素数1~4個のアルコキシ基、ハロゲン原子 (フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アミノキシ基、シアノ基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等が挙げることができる。

【0053】R11 ~ R12における脂環式炭化水素基あるいは2と炭素原子が形成する脂環式炭化水素基としては、出願式でも、多環式でもよい。具体的には、炭素数5以上のモノシクロ、ビスシクロ、トリシクロ、テトラシクロ構造等を有する基を挙げることができる。その炭素数は6~30個が好ましく、特に炭素数7~25個が好ましい。これらの脂環式炭化水素基は置換基を有してもよい。以下に、脂環式炭化水素構造を含む基のうち、脂環式部分の構造例を示す。

【0054】

【化23】

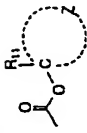


32

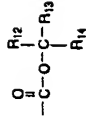
一般式 (p1) ~ (pVI) で示される構造で保護されるアルカリ可溶性基としては、この技術分野において公知の種々の基が挙げられる。具体的には、カルボン酸基、スルホン酸基、フェノール基、チオール基等が挙げられ、好ましくはカルボン酸基、スルホン酸基である。上記欄目における一般式 (p1) ~ (pVI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基としては、好ましくは下記一般式 (pVII) ~ (pXI) で表される基が挙げられる。

[0060]

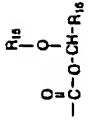
[化20]



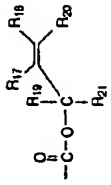
... (pVII)



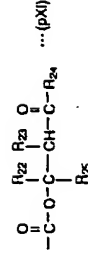
... (pVIII)



... (pIX)



... (pX)



... (pXI)

[0061] ここで、 $R_{11} \sim R_{16}$ ならびに Z は、それぞれ前記定義に同じである。上記 (ロ) アルカリ可溶性樹脂を構成する、一般式 (p1) ~ (pVI) で示される構造で保護されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位としては、下記一般式 (pA) で示される繰り返し単位が好ましい。

[0062]

[化27]

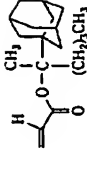
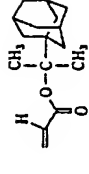
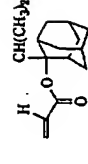
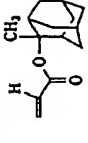
[0059] 上記 (ロ) アルカリ可溶性樹脂における一

34

* 基、置換アルキレン基、エーテル基、チオエーテル基、カルボニル基、エステル基、アミド基、スルフォアミド基、ウレタン基、又はウレア基よりなる群から選ばれる単位あるいは2以上の基の組み合わせを被す。R a は、上記式 (pI) ~ (pVI) のいずれかの基を表す。以下、一般式 (pA) で示される繰り返し単位に相当するモノマーの具体例を示す。

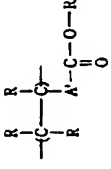
[0064]

[化28]



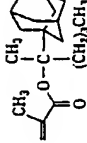
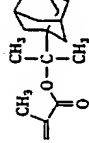
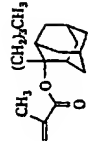
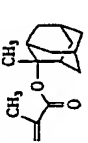
[化29]

33



(pA)

[0063] 一般式 (pA) 中、R は、水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1~4の置換もしくは非置換の直鎖もしくは分枝のアルキル基を表す。複数の R は、各々同じでも異なってもよい。A' は、単結合、アルキレ

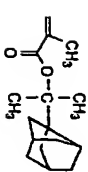


[0065]

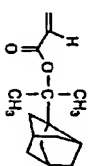
(19)

特開2000-338674

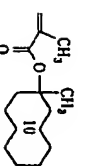
35



36



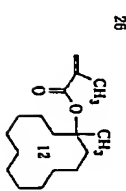
37



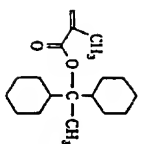
(20)

特開2000-338674

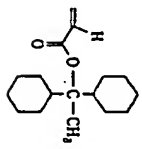
25



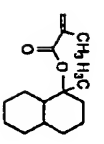
27



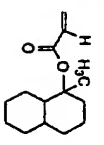
28



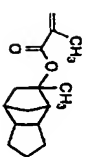
13



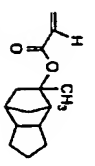
14



15



16



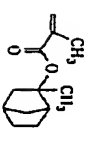
[0066]

[化30]

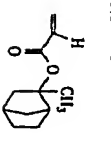
[0068]

[化32]

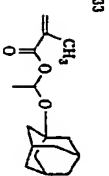
17



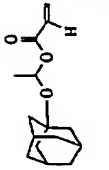
18



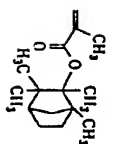
33



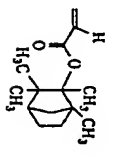
34



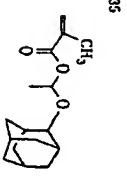
19



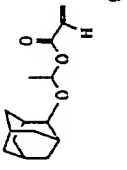
20



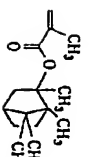
35



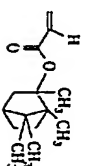
36



21



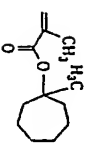
22



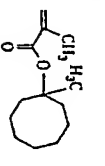
[0069]

[化33]

23



24



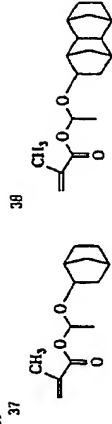
[0067]

[化31]

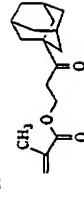
40

(21)

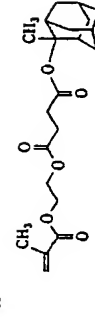
39



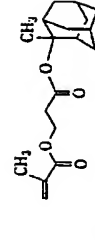
39



40



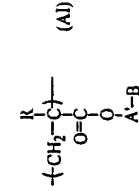
41



【0070】(a) アルカリ可溶性樹脂は、前記一般式 (II) で表される繰り返し単位を含む。一般式 (II) における R₁ のアルキル基としては、炭素数 1~4 の直鎖状あるいは分岐状のものである。具体的にはメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、t-ブチル等を挙げることができる。アルキル基は置換されていてもよく、置換基としては、炭素数 1~4 のアルコキシ基、ハロゲン原子 (例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、アシル基、アミノ基、シロキサン基、水酸基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、ニトロ基等を挙げることができる。上記 R₁ のハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0073】

【化 34】



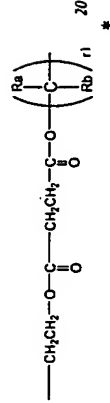
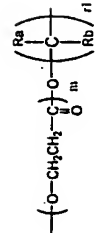
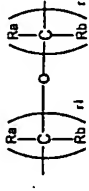
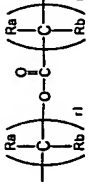
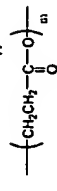
【0074】一般式 (AI) 中、R、R' は上記一般式 (pA) の場合と同様である。B は、一般式 (II) で示される基を表す。A' の好ましいものは、単結合、炭素数 1~10 のアルキレン基、エーテル基、カルボニル基、エステル基の単独、あるいはこれらの基を 2 つ以上組み合わせた 2 個の基が挙げられる。該 2 つ以上を組み合わせた 2 個の基として好ましい構造は、下記構造のものが挙げられる。

【0075】

【化 35】

【0072】(a) アルカリ可溶性樹脂は、上記一般式 (pV) で示される脂肪族炭化水素構造を含む基で保置されたアルカリ可溶性基を有する繰り返し単位及び一般式 (I) で表される繰り返し単位以外に、他の繰り返し単位を含んでもよい。このように他の繰り返し単位としては、前記一般式 (II) で示される基を有する繰り返し単位であり、好ましくは下記一般式 (AI) で表される繰り返し単位である。これを含むことにより、本発明の効果がより顕著になるばかりでなく、感度が著しく向上する。一般式 (II) において、R

41



(III-a)

20

*

(III-b)

3

3

(III-c)

40

(III-d)

50

【0076】

【化 36】

10

【0077】

【化 36】

10

【0078】

【化 36】

10

【0079】

【化 36】

10

【0080】

【化 36】

10

【0081】

【化 36】

10

【0082】

【化 36】

10

【0083】

【化 36】

10

【0084】

【化 36】

10

【0085】

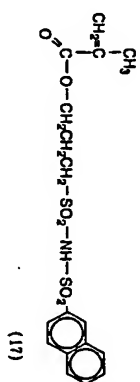
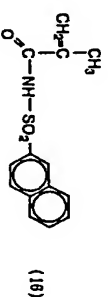
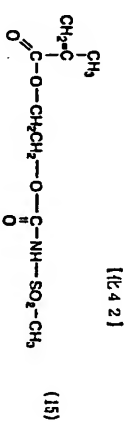
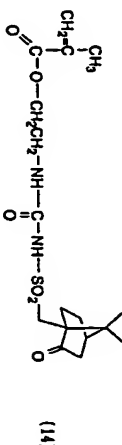
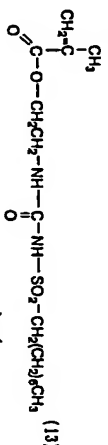
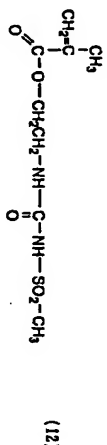
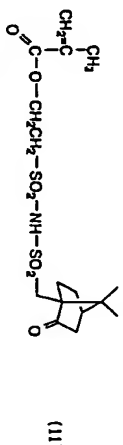
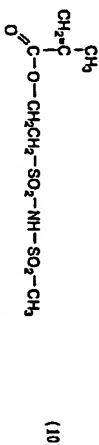
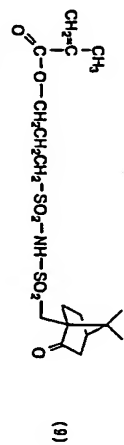
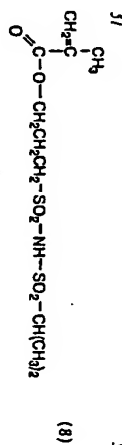
【化 36】

10

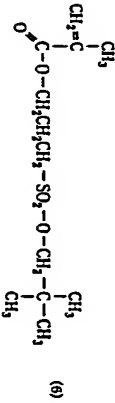
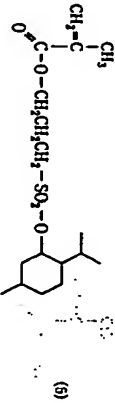
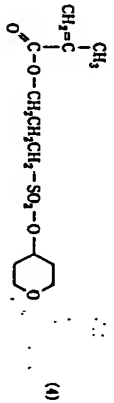
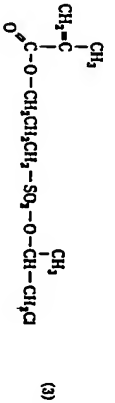
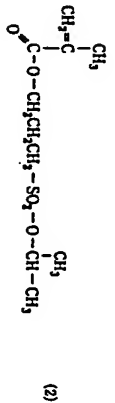
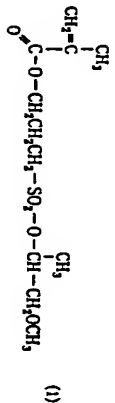
【0086】

【化 36】

10



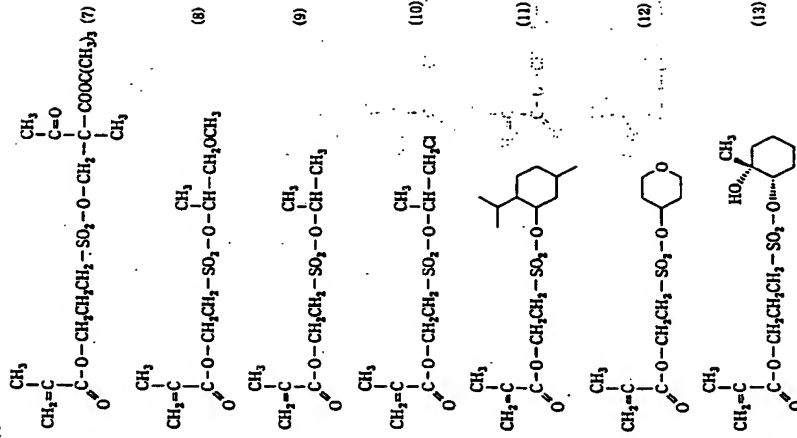
定されるものではない。
[0092]



[0093]

[化4.4]

[0091] 以下、一般式(11~d)で示される繰り返し 50 構造単位が示すが、本発明の内容がこれに限



[0094]

[化45]

【0095】一般式(11-b)において、 $R_1 \sim R_{12}$ としては、水素原子、メチル基が好ましい。Rとしては、水素原子、炭素数1～4個のアルキル基が好ましい。mは、1～6が好ましい。一般式(11-c)において、 R_{13} としては、単結合、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等のアルキレン基が好ましく、 R_{14} としては、メチル基、エチル基等の炭素数1～10個のアルキル基、シクロプロピル基、シクロヘキシル基、樟腦基等の環状アルキル基、ナフチル基、ナフチルメチル基が好ましい。Zは、単結合、エーテル結合、エステル結合、炭素数1～6個のアルキレン基、あるいはそれらの組み合わせが好ましく、より好ましくは単結合、エステル結合である。一般式(11-d)において、 R_{15} としては、炭素数1～4個のアルキレン基が好ましい。 R_{16} としては、置換基を有しているよい、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、ネオペンチル基、オクチル基等の炭素数1～8個のアルキル基、シクロヘキシル基、アダマンチル基、ノルボルニル基、

ポリニル基、イソポリニル基、メンチル基、モルホリル基、4-オキソシクロヘキシル基、置換基を有しているよい、フェニル基、トリル基、メシチル基、ナフチル基、樟腦基が好ましい。これらの更なる置換基としては、フッ素原子等のハロゲン原子、炭素数1～4個のアルコキシ基等が好ましい。

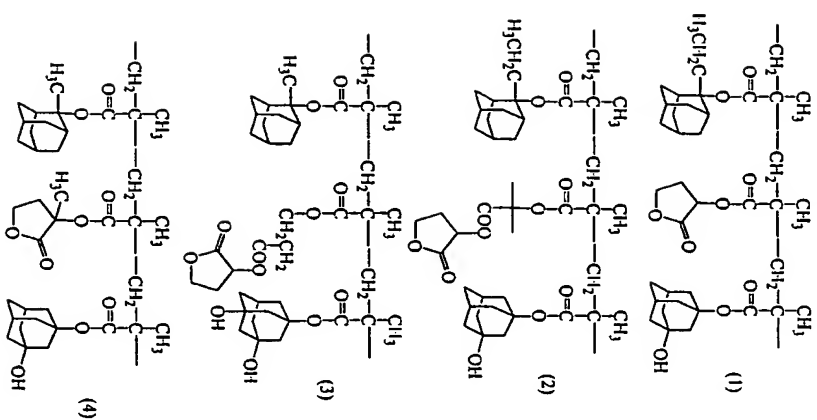
【0096】本発明においては一般式(11-a)～一般式(11-d)の中でも、一般式(11-b)、一般式(11-d)で示される繰り返し単位が好ましい。

【0097】(ロ)アルカリ可溶性樹脂は、上記以外に、ドライエッチング耐性や溶剤現像適性、蒸気密着性、レジストプロファイル、さらにレジストの一般的な必要性能である解像力、耐熱性、感度等を調節する目的で様々な単量体繰り返し単位との共重合体として使用することができる。

【0098】このような繰り返し単位としては、以下の【0099】のような単量体に相当する繰り返し単位を挙げることができ、これらに限定されるものではない。これによ

67

(35)



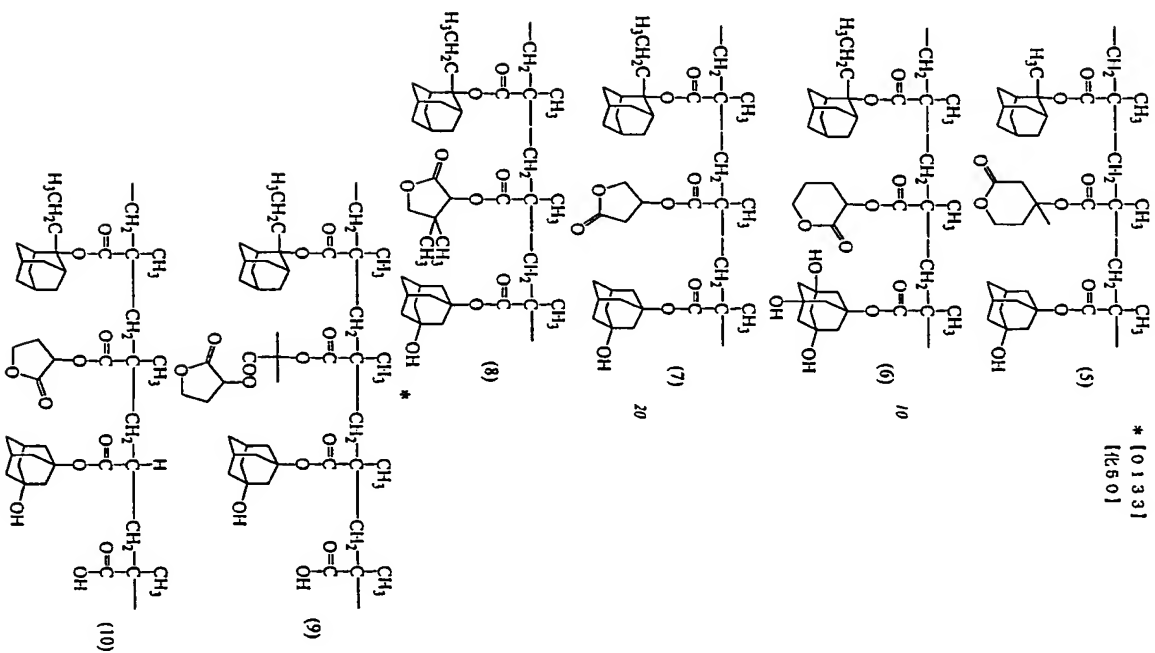
[0132]
[化49]

特開2000-338674
68

69

(36)

* [0133]
[化50]



[0134]

[表1]

特開2000-338674
70

例	繰り返し単位				繰り返し単位	繰り返し単位	分子重
	1 (mol%)	2 (mol%)	3 (mol%)	4 (mol%)			
2	3.9	5.3	8				9900
3	3.8	5.3	11				9100
4	3.6	5.7	8				9200
5	4.3	5.1	8				8700
6	4.0	5.2	8				8400
7	3.2	5.3	15				8900
8	3.6	5.9	5				9300
9	3.5	4.5	10	10			8300
10	3.2	4.8	9	11			8700

【0135】実施例1〜10

【感光性組成物の調製と評価】上配合成分で合成した表2に示す樹脂をそれぞれ1.4gと、光酸発生剤であるトリフェニルスルホニウムトリフェレート0.2gを配合し、それぞれ固形分14重量%の割合でプロピレングリコールモノエチルエーテルアセテートに溶解した後、0.1μmのミクロフィルタで濾過し、実施例1〜10のポジ型レジスト組成物を調製した。また、比較例1として、特開平11-109632号公報において、実施例1に用いた樹脂を樹脂R1とし、上記と同様してポジ型レジスト組成物を調製した。

【0136】(評価試験)得られたポジ型フォトレジスト版をスピンコートを利用してシリコンウエハー上に塗布し、130℃で90秒乾燥、約0.4μmのポジ型フォトレジスト版を作成し、それにArFエキシマレーザ(波長193nm、NA=0.6の1S1社製ArFステッパで露光した)で露光した。露光後の加熱処理を120℃で90秒間行い、2.38%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像、蒸留水でリンスし、レジストパターンプロファイルを得た。これらについて、以下のように入力パターンでのフォーカスラチチュードと感度を評価した。これらの評価結果を表2に示す。【感度】0.15μmのパターンを解像できる最小露光量を感度とし、実施例1のその感度を1として相対露光量を感度として示した。

【孤立ラインのデフォーカスラチチュード】上記のようにして、0.15μmの孤立ラインを形成し、得られた孤立ラインをSEMで観察し、露光の際のフォーカスを

フロントページの続き

(72)発明者 青合 利明
静岡県藤原市吉田町川原400番地 富士写真フイルム株式会社内

Fターム(参考) 2H025 A02 A03 A04 A815 A816
A817 A04 A08 A03 A03 BE00
BE07 BE08 C806 C813 C814
C815 C841 C843 C845 C852
4J002 BC111 BC121 BE041 BF011
BG011 BG041 BG051 BG071
BG101 BG111 BG131 BG021
CF271 CH051 EB116 EB146
ED076 EH146 ES006 EU186
EU216 EV216 EV296 EV306
EV316 FD200 FD310 GF03
4J100 A807R A02R AL08P AL08Q
AL08R AM17R BA02P BA02R
BA03P BA03Q BA03R BA04P
BA04Q BA05P BA05R BA06P
BA06R BA08R BA11R BA12P
BA12R BA14P BA14Q BA15P
BA15R BA16P BA16Q BA20P
BA20Q BA23P BA23Q BA34R
BA37R BA38R BA40P BA40Q
BA41P BA41Q BA55R BA56R
BA59R BB01P BB01Q BB01R
BB02P BB05P BB05Q BB07P
BB07Q BB02P BB04P BB04R
BB07P BB07R BB08P BB08R
BB08P BB08Q BB12P BB23R
BB26R BB43R BB48R BB48R
BB53R BB58R CA05 CA06
DA01 JA38

THIS PAGE BLANK (USPTO)